

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

3. *Лобур, М.В.* Методи і засоби проектування мікропотоків MEMS типу lab-chip [Текст] / Лобур М.В., Матвійків О.М., Дмитришин Б.Б., Файтас О.І. // Львівська політехніка. – 2010. – с. 109-114.
4. *Хайдаров, В.Г.* Математическое моделирование режимов течения потока в микроструктурных системах [Текст] : дис. к. тех. наук / В. Г. Хайдаров. – Санкт-Петербург, 2013. – 125 с.
5. *Яруллин, Р.* Непрерывные проточные микрореакторы [Текст] / Р. Яруллин, А. Гербст // Микрореакторы и нанотехнологии. - 2012. – С. 44-49.
6. *Ehrfeld, W.* Encyclopedia of Industrial Chemistry [Text] / W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe // Wiley-VCH: Weinheim. – 1999. – 583 p.
7. *Ehrfeld, W.* Microreactors. New technology for modern chemistry [Text] / W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000. - 651 p.
8. *Herwing, H.* Flow and heat transfer in micro systems [Text] / H. Herwing // Angew. Math. Mech. – 2002. – Vol. 82. – PP. 579-586.
9. *Hessel, V.* Chemical Micro Process Engineering. Processing and Plants [Text] / V. Hessel, H. Löwe, A. Müller, G. Kolb // Wiley-VCH Verlag. – 2005. - 651 p.
10. *Radl, S.* Fast reactions in bubbly flows: Film model and micromixing effects [Text] / S. Radl, D. Suzzi, Johannes G. Khinast // Ind. Eng. Res. – 2010. – Vol. 49(21). – PP.10715-10729.
11. *Schubert, K.* Realization and testing of microstructure reactors. Micro heat exchangers and micromixers for industrial applications in chemical engineering [Text] / K. Schubert, W. Ehrfeld, I.H. Rinard, R.S. Wegeng // Proceeding of the conference on Process Minutuarization: 2nd International Conference on Microreaction Technology, IMRET2. – 1998. – PP. 88-95.
12. *Vaccaro, S.* Results of modeling of a catalytic micro-reactor [Text] / S.Vaccaro, P. Ciabelli // 31st Meeting on Combustion. – 2012. – p. 1-6.
13. *Zhang, Z.* Quantitative characterization of micromixing simulation [Text] / Z. Zhang, C. Yim, Min Lim, X. Cao // AIP: Biomicrofluidics. – 2008. – Vol. 2(3).

УДК 763.3:56.416

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАКРОКИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ И СВЯЗЫВАНИЯ ОКСИДОВ СЕРЫ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ (СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ)

Пацков В.П., Пацкова Т.В.

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МАКРОКІНЕТИКИ УТВОРЕННЯ ТА ЗВ'ЯЗУВАННЯ ОКСИДІВ СІРКИ У КИПЛЯЧОМУ ШАРІ (СТАН ПРОБЛЕМИ)

Пацков В.П., Пацкова Т.В.

THE MATHEMATICAL MODELING OF MACROKINETIC PROCESS OF
SULPHUR OXIDES FORMATION AND ASSOCIATE IN THE FLUIDIZED BED
(STATUS PROBLEM)

Patskov V.P., Patskova T.V.

НТУУ «Киевский политехнический институт»,
yadim_patskov@ukr.net

Рассматриваются механизмы и макрокинетические модели процессов образования и связывания оксидов серы в кипящем слое. Выявлены основные факторы, влияющие на протекание процессов. Установлено, что детальные механизмы этих реакций почти неизвестны из-за существенного влияния физических стадий на их протекание, а для обработки результатов экспериментов в основном используется топохимическая модель «сжимаемого ядра»

Ключевые слова: механизмы, макрокинетические модели, связывание, образование, кипящий слой

Розглядаються механізми та макрокінетичні моделі процесів утворення та зв'язування оксидів сірки в киплячому шарі. Виявлені основні фактори, що впливають на перебіг процесів. Встановлено, що детальні механізми цих реакцій майже невідомі із-за суттєвого впливу фізичних стадій на їх протікання, а для обробки результатів експериментів переважно використовується топохімічна модель «ядра, що стискається».

Ключові слова: механізми, макрокінетичні моделі, сірка, утворення, зв'язування, киплячий шар.

The mechanisms and macrokinetic models for description of processes of sulphur oxides formation and associate fluidized bed are considered. The basic influenced factors are revealed. It has arranged, that detailed mechanism of this reactions is unknown because of physical stages influence and basic model for description of the experimental data is topochemical model of “shrunk core”.

Keywords: mechanism, macrokinetic model, binding, fluidized bed, associate

В работах [1 – 6] рассмотрены экологические аспекты сжигании-газификации высосернистого высокозольного угля в энергетических установках с различными модификациями кипящего слоя, механизмы процессов, инженерные и расчетные методы оценивания уровня выбросов NO_x и SO_x . Показано, что образование “топливных” оксидов азота и серы в установках с низкотемпературным кипящим слоем и дисперсными потоками изучено недостаточно, а вычислительные методы оценивания выбросов вредных веществ требуют дальнейшего уточнения и развития. Наиболее перспективным путем в этом направлении есть объединение методов экспериментального исследования и математического моделирования кинетики сложных многостадийных химических реакций.

Однако механизмы преобразования и дальнейшего связывания оксидов серы известняком при сгорании угля в кипящем слое еще более сложные и многостадийные, чем механизмы образования и связывания NO_x , существенно зависят не только от кинетики реакций, но и от структурных характеристик пор, диффузионных и тепловых факторов процесса, а также от основных компонентов минеральной части золы. Вследствие этого данные механизмы пока что мало

изучены, а соответственные инженерные и вычислительные методы оценки вредных выбросов SO_x требуют более детального учета влияния физических стадий при определении уровня выбросов и оценивания макрокинетических характеристик данного класса реакций.

Вследствие этого в работе проведен детальный анализ физико – химических закономерностей и методов описания кинетики и макрокинетики преобразований оксидов известняка и серы при сжигании высокосернистого энергетического угля в различных модификациях кипящего слоя. Выявлены основные факторы, которые влияют на протекание процессов образования и связывания SO_x , основные принципы описания макрокинетики данных процессов.

Установлено, что детальный механизм связывания оксидов серы известняком и доломитом при термохимической переработке угля в различных модификациях кипящего слоя остается до сих пор практически не изученным. Существующие представления о химических реакциях, которые протекают при этом, основываются на упрощенных стехиометрических схемах без детального макрокинетического анализа стадий за исключением единственно известного механизма сгорания сернистых углеводородных топлив в воздухе (для случая сгорания угля и такие механизмы неизвестны) (табл.1)[6].

Основная макрокинетическая модель, которая применяется для оценивания видимых скоростей реакции сульфитации – модель “сжимаемого ядра”, вследствие применения которой большинство рекомендуемых зависимостей дает первый порядок по SO_2 (табл.2).

Основными уравнениями, применяемыми для оценивания видимых скоростей реакций термического разложения известняка, являются макрокинетические уравнения первого порядка с учетом равновесного значения парциального давления кислорода в объеме. Попытки математического моделирования процессов разложения известняка с учетом эффективной диффузии и теплопроводности внутри пористой структуры частиц в слое малочисленны и разрознены, не подкреплены соответствующим образом теоретическими и экспериментальными результатами.

Макрокинетика реакций взаимодействия сернистых газов с кислородом в трактах энергетических установок при сжигании угля до сих пор остается практически неизученной. Среди наиболее близких к этому процессу реакций сейчас более детально изученный случай взаимодействия с кислородом воздуха углеродных сернистых газообразных топлив. Для этого случая предложено детальную стадийную схему механизма реакции, получены ее кинетические параметры, выполнен числовой анализ схемы и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными, которое достаточно удовлетворительно. Данная схема и кинетическая модель могут быть приняты за основу при анализе процесса сжигания сернистых газов в процессе сгорания угля в трактах энергетических установок.

Макрокинетика твердофазных гетерогенных реакций, которые возможны внутри пористой структуры зольных включений, является довольно сложной, сильно зависимой от физических стадий и характеристик пористой структуры твердого материала. Поэтому она остается практически неизученной. Основной моделью, которая берется за основу при изучении макрокинетики этих процессов в существующих инженерных зависимостях, - это модель “сжимаемого ядра” и ее различные модификации.

Литература

1. Пацков, В.П. Экологические аспекты сжигания высокосернистых углей (обзор) / В.П. Пацков, А. И. Топал., А. В. Крицкий, А. Ю. Провалов // Проблемы промышленной теплотехники: тез. V Междунар. конф., Киев, ИТТФ НАНУ, 22-26.05.2007. – Киев: ИТТФ НАНУ, 2007. – С. 159 – 160.
2. Пацков, В.П. Механизмы образования и методы расчета выбросов оксидов серы и азота в энергетических установках / В.П. Пацков, А. И. Топал., А. В. Крицкий // Энергэффективность. – 2007: тез. докл. межд. научно-практической конференции, 15-17.10.2007. - Киев, Украина. – С. 147 – 151.
3. Пацков, В.П. Экологические аспекты сжигания высокосернистых энергетических углей в пылеугольных топках и котлах с циркулирующим кипящим слоем (обзор) / В.П. Пацков, А. И. Топал., А. В. Крицкий, А. Ю. Провалов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2008. - №2. – С. 58 – 63.
4. Ейтс Дж. Основы механики псевдоожижения с приложениями / Дж.Ейтс. – М.: Мир, 1986.- 288 с.
5. Виноградов, П.М. Экологические аспекты сжигания низкосортных твердых топлив в топочных устройствах с псевдоожиженным слоем/ П.М. Виноградов, С.И.Грущевская, В.И. Дроздов и др. // Проблемы тепло – и массообмена в современной технологии сжигания и газификации твердого топлива. – Минск:Б.И.,1984. – Ч.1. – С.71 – 80.
6. Савельев, А.М. Кинетика образования сернистых соединений при горении углеводородных топлив в воздухе/ А.М. Савельев, П.М. Старик, Н.С.Титова// ФГВ. – 2002. –Т.38, № 6. –С.3 - 15.
7. Lee D.C., Hodges J.E., Georgakis C. Modellins SO₂ emission in fluidized bed coal combustors//Chem. Eng. Sci. – 1980. – Vol.35, №112 – P.p.302-306.

Таблица 1

Реакции с участием S – содержащих компонентов,
включенные в кинетическую схему

№ п/п	Реакция	K _{+q} (см ³ /моль) ^{m-1} с ⁻¹		
		A _q	n _q	E _q
1	S + S + M = S ₂ + M	3,98	-1	-171
2	S ₂ + S ₂ + M = S ₄ + M	9,09	0	0
3	HS + HS = H ₂ + S ₂	1,29	0	0
4	HS + HS = H ₂ S + S	7,04	0	0
5	H + HS = H ₂ + S	1,51	0	0
6	S + HS = H + S ₂	2,69	0	0
7	S + H ₂ S = H ₂ + S ₂	6,14	0	-2514
8	H ₂ S + M = H + HS + M	7,94	-2	-46255
9	H ₂ S + H = H ₂ + HS	7,77	0	-865
10	H ₂ S + O = HS + OH	4,36	0	-1679
11	H ₂ S + OH = H ₂ O + HS	1,38	0	-447
12	S + O ₂ = SO + O	6,32	0,5	0
13	S ₂ + O = S + SO	6,32	0,5	0
14	HS + O ₂ = SO + OH	1,23	0	-1750
15	HS + O = H + SO	3,55	0	-327
16	SO + O + M = H ₂ + SO ₂ + M	6,91	0	0
		2,90	0	-59200
17	SO + O ₂ = SO ₂ + O	4,46	0	-3268
18	SO + OH = SO ₂ + H	1,82	0	0
19	SO + SO = SO ₂ + S	3,50	0	-2594

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

20	$S_2 + SO = S_2O + S$	4,00	0	-1760
21	$S_2O + O = S_2 + O_2$	1,00	0	0
22	$S + SO_2 = S_2O + O$	3,98	0	-22795
23	$S + OH = SO + H$	4,00	0	0
24	$S + O + M = SO + M$	4,60	-1	-87
25	$S + NO_2 = SO + NO$	2,95	0	84
26	$SO + NO_2 = SO_2 + NO$	8,91	0	0
27	$S + O_3 = SO + O_2$	7,30	0	0
28	$SO + O_3 = SO_2 + O_2$	1,50	0	-1056

Таблица 2

Зависимости для расчета и константы скорости реакции сульфатации [7]

Авторы	Экспериментальные условия	Выражение для скорости моль/м ² ·с	Константы скорости k_s	Скорость сульфатации при 1123К и 3000ppm SO ₂ (моль/м ² ·с)
Show et al.	T: 773-1373 K, P=0.1 МПа SO ₂ :0.3%;O ₂ :5%;CO ₂ :2-95% Размер частицы (2-106)·10 ⁻³ м	$k_s c_{SO_2}$	$0.72e^{(-64046/8.314T)}$ м/с	$2.5 \cdot 10^{-5}$
Haialigol et al	T:773-1213 K,P= 0.1 МПа	$k_s c_{SO_2}$	$1.5e^{-(68650/8.314T)}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$
Fertes et al.	T: 773-1173 K, P=0.1 МПа SO ₂ :0.25%;O ₂ :3.6%;CO ₂ :96.4% Размер частицы 106·10 ⁻³ м	$k_s c_{SO_2}$	$1004e^{(9570/8.314T)}$ моль/ см ² ·с	$1.1 \cdot 10^{-2}$
Krisham	T: 1123 K, P=0.1 МПа SO ₂ :0.15-0.6%; O ₂ :6%;CO ₂ :96.4%	$k_s c_{SO_2}^{0.4}$	0.0031-0.0015 моль ⁶ /(м ^{0.8} ·с)	$7.939 \cdot 10^{-5}$
Zhonq	T: 1073 K, P=0.1 МПа SO ₂ :0.1-0.5%;O ₂ :10%;CO ₂ :70% Размер частицы (4-5)·10 ⁻³ м	$k_s c_{SO_2}$	0.0049 м/с; Ea=35.9 кДж/моль	$197 \cdot 10^{-5}$
Zevehoven et al	T: 1123 K, P=1.5 МПа SO ₂ :0.1-0.5%;O ₂ :6%;CO ₂ :96.4% Размер частицы (250-300)·10 ⁻³ м	$k_s c_{SO_2}$	(0.00007-0.0002) м/с	$877 (2,3-4,6) \cdot 10^{-5}$
Alvarez et al.	T: 1073-1198 K, P=(1.25-2.5) МПа SO ₂ :0.5%;O ₂ :3-7%;CO ₂ :12-15.4% Размер частицы (100-300)·10 ⁻³ м	$k_s c_{SO_2}$	0.00011 м/с при 1073 К 0,0003 м/с при 1198К м/с Eg=87.2 кДж/моль	$5,6 \cdot 10^{-5}$
Liu et al.	T: 883-1123 K, P=1.5 МПа SO ₂ :0-0.24%;O ₂ :10%;CO ₂ :20-80% Размер частицы (8.4-54)·10 ⁻³ м	$k_s c_{SO_2}$	$19e^{(-20000/(8.314T))}$ м/с	$4,1 \cdot 10^{-5}$
Qiu et al.	T: 1123 K, P=0.6 МПа SO ₂ :0.35%;O ₂ :5%;CO ₂ :30% Размер частицы (125-180)·10 ⁻³ м	$k_s c_{SO_2}^{0.58}$	0,00025 кмоль ^{0.42} /(м ^{0.26} ·с)	$38 \cdot 10^{-5}$